

# Otimização da determinação de bifenilas policloradas (PCB) em matriz láctea por HS-SPME-GC-ECD e algoritmo neuro-genético.

Cláudia Hoffmann Kowalski<sup>1</sup> (PG)\*, Gilmare Antônia da Silva<sup>2</sup> (PG), Ronei Jesus Poppi<sup>2</sup> (PQ), Helena Teixeira Godoy<sup>1</sup> (PQ), Fabio Augusto<sup>3</sup> (PQ). \*kowalski@fea.unicamp.br

<sup>1</sup>Laboratório de Análise de Alimentos, FEA, UNICAMP; <sup>2</sup>Laboratório de Quimiometria em Química Analítica, IQ, UNICAMP; <sup>3</sup>Laboratório de Cromatografia Gasosa, IQ, UNICAMP.

Palavras Chave: multioptimização, PCB, planejamento Doehlert.

## Introdução

As bifenilas policloradas (PCB) são compostos organoclorados globalmente distribuídos como poluentes do solo, da água e do ar. Dada a sua toxicidade, integram a lista de poluentes prioritários do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente<sup>1</sup>. O estudo da contaminação de leite materno é de especial importância devido a grande vulnerabilidade dos recém-nascidos, no entanto, os níveis encontrados são bastante baixos sendo necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas robustas para a detecção dos diferentes tipos de PCB. Assim, neste trabalho, foi desenvolvido um procedimento de multioptimização da extração de PCB em matriz láctea dopada, através da utilização do planejamento experimental Doehlert<sup>2</sup>, seguido do modelamento dos dados com rede neural Bayesiana, e otimização da saída da rede com algoritmos genéticos. As variáveis experimentais estudadas foram a força iônica do meio, através da quantidade de NaCl adicionada, temperatura (T) e tempo (t) de extração e o efeito da adição de solvente (MeOH). A extração foi realizada através da Microextração em Fase Sólida no modo *headspace* (HS-SPME) e a separação e detecção por Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons (GC-ECD).

## Resultados e Discussão

Através do planejamento Doehlert e utilizando-se modelamento quadrático por quadrados mínimos, foi verificado que os termos lineares das variáveis força iônica, temperatura e adição de solvente foram significativos para a maioria dos PCB, bem como o termo quadrático temperatura. A variável tempo de extração não se apresentou significativa para 7 dos 12 contaminantes estudados.

Após o processo de treinamento e otimização da rede neural foi escolhida uma arquitetura que consistiu de 12 neurônios na camada de entrada, 15 neurônios na camada intermediária e 12 neurônios na camada de saída. Em seguida, foi utilizada uma rotina de algoritmo genético com a finalidade de otimizar a saída da rede neural treinada e definir as melhores condições experimentais de extração.

Desta forma, a saída da rede constituiu a entrada do algoritmo genético, gerando um procedimento híbrido denominado neuro-genético<sup>3</sup>. O algoritmo genético realizou a otimização das respostas da rede através de uma função de minimização da perda ( $\phi$ ):

$$f = \sum_{i=1}^m w_i \left[ \frac{Q(x_1, x_2, \dots, x_n) - Q^*}{Q^*} \right]^2$$

Em que  $m$  é o número de PCB;  $w_i$  é o fator peso, com  $i = 1, 2, \dots, m$ ;  $Q(x_1, x_2, \dots, x_n)$  é a saída da rede Bayesiana otimizada, sendo  $n$  relacionado aos parâmetros do HS-SPME e  $Q^*$  é o valor ótimo individual da função estimada.

As condições experimentais definidas pelo algoritmo genético que maximizam simultaneamente os sinais cromatográficos de todos os PCB consistiram em solução saturada de NaCl (36 g.mL<sup>-1</sup>), temperatura de 95°C, 60 minutos de extração e adição de 210  $\mu$ l de metanol na amostra.

## Conclusões

Neste trabalho foi possível realizar a multioptimização da extração de 12 PCB de amostra láctea, utilizando o planejamento experimental Doehlert e abordagem neuro-genética. Com os parâmetros de extração otimizados será desenvolvida uma metodologia para a determinação de PCB em amostras de leite materno.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

<sup>1</sup> United Nations Environment Programme - UNEP. Master list of actions: on the reduction and/or elimination of the releases of persistent organic pollutants. 5 ed. Geneva: UNEP Chemicals. 2003.

<sup>2</sup> Ferreira, S.L.C., dos Santos, W.N.L., Quintella, C.M., Neto, B.B., Bosque-Sendra, J.M. *Talanta* **2004**, 63, 1061.

<sup>3</sup> Pereira-Filho, E.R., Mello, C., Filho, P.A.C., Arruda, M.A.Z., Poppi, R.J., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 433, 111.